

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 12 月 2 日 (02.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/103697 A1

556823

- (51) 国際特許分類⁷: B32B 15/08
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/007306
- (22) 国際出願日: 2004 年 5 月 21 日 (21.05.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-144988 2003 年 5 月 22 日 (22.05.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J F E
スチール株式会社 (JFE STEEL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番
3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木 威 (SUZUKI,

Takeshi) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二
丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社 知的財産
部内 Tokyo (JP). 岩佐 浩樹 (IWASA, Hiroki) [JP/JP];
〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号
J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 西
原 英喜 (NISHIHARA, Hideki) [JP/JP]; 〒1000011 東京
都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール
株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 千野 淳 (CHINO,
Atsushi) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二
丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社 知的財産部
内 Tokyo (JP).

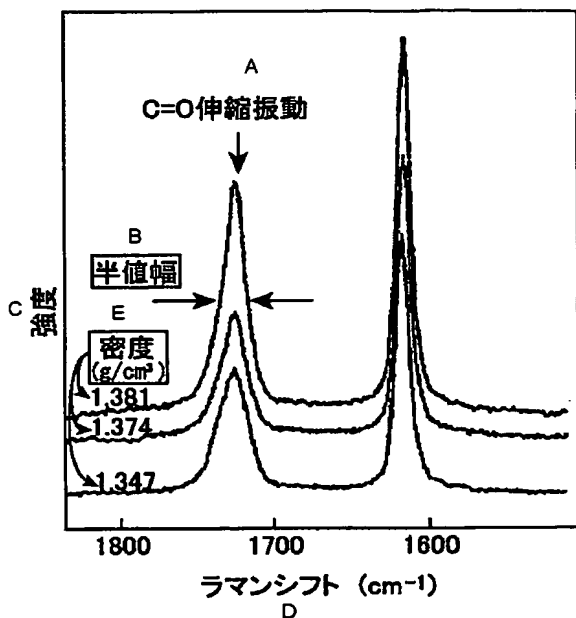
(74) 代理人: 落合 憲一郎 (OCHIAI, Kenichiro); 〒1000011
東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール
株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

[続葉有]

(54) Title: LAMINATED METAL SHEET FOR CAN

(54) 発明の名称: 缶用ラミネート金属板



A...C=O STRETCHING VIBRATION
B...HALF-VALUE WIDTH
C...INTENSITY
D...RAMAN SHIFT (Cm⁻¹)
E...DENSITY (g/cm³)

(57) Abstract: A laminated metal sheet for can comprising a metal sheet having a film of polyester resin containing polyethylene terephthalate in a proportion of about 50 mol% or more superimposed on at least one surface thereof, wherein in the Raman spectrum of laminated metal sheet for can after heat treatment measured with linear polarized laser, the half-value width of shift peak ascribed to 1730±20 cm⁻¹ C=O stretching vibration is in the range of about 22 to about 25 cm⁻¹. This metal sheet, even in processing after heat treatment such as baking coating or baking printing, is free from cracking of the film on the metal sheet and exhibits excellent processability after heat treatment.

(57) 要約: 本発明は、ポリエチレンテレフタレート約50モル%以上含有するポリエステル樹脂のフィルムを金属板の少なくとも片面上に有する缶用ラミネート金属板であって、該缶用ラミネート金属板を熱処理した後の該フィルムの直線偏光レーザーによるラマンスペクトルにおいて1730±20 cm⁻¹のC=O伸縮振動に起因したシフトピークの半値幅が約22～約25 cm⁻¹である缶用ラミネート金属板である。この金属板は、焼付け塗装や焼付け印刷などの熱処理を行った後の加工に対しても、金属板上のフィルムにクラックが生じない、熱処理後の加工性に優れた性能を有する。

WO 2004/103697 A1



BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

缶用ラミネート金属板

技術分野

本発明は、焼付け塗装や焼付け印刷などの熱処理を行った後に、加工して金属製の缶及び缶蓋に用いる缶用ラミネート金属板に関する。

背景技術

製缶工業においては、近年、熱可塑性樹脂フィルムを金属板にラミネートしたラミネート金属板の適用が検討されている。特に、耐食性、安全性および耐熱性の観点から、ポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステル樹脂フィルムがバランスのとれた特性を有するため、ポリエステル樹脂をラミネートした缶用ラミネート金属板に関する提案がなされている。

なお、ラミネートとは、広義には、合板にすること、または、樹脂フィルム、アルミニウム箔あるいは紙などを重ねて貼り合わせることを意味する。本願では、金属板の少なくとも1面を樹脂フィルムで被覆することを指す。

例えば、特公昭60-47103号公報には、ポリエステル樹脂を、その融点以上の温度で金属板に融着するポリエステルフィルムのラミネート方法が提案されている。この方法により、金属板の界面近傍に無定形ポリエステル層を生成させ、この無定形層により金属板とフィルムとの密着性を向上させる技術が開示されている。

また、特開平10-138389号公報及び特開平10-138390号公報には、金属板の界面近傍の無定形ポリエステル層を複屈折率0.010以下の低配向状態とし、フィルム全体の厚みに対する無定形層の比を40～90%に規定することで、金属板とフィルムとの加工後の密着性を向上させる技術が開示されている。

上記の3公報に記載されるラミネート金属板は、ラミネート後にそのまま缶体や缶蓋などに成形加工する（以下、製缶加工とも言う）場合には優れた加工性を示す。しかしながら、意匠性の付与、内容物の表示あるいは注意書きの表示などの目的で、ラミネート金属板に塗装や印刷を行った後に製缶加工すると、金属板上のフィルムが塗装や印刷の焼付け工程の熱により脆化してしまうので、製缶加工工程で該フィルムにクラックが生じてしまう。

本発明は、上記問題を考慮し、焼付け塗装や焼付け印刷などの熱処理を行った後に製缶加工しても、金属板上の樹脂フィルムにクラックが生じない加工性に優れた缶用ラミネート金属板を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明は、ポリエチレンテレフタレートを約50モル%以上含有するポリエステル樹脂のフィルムを金属板の少なくとも片面上に有する缶用ラミネート金属板であって、該缶用ラミネート金属板を熱処理した後の該フィルムの直線偏光レーザーによるラマンスペクトルにおいて $1730 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ のC=O伸縮振動に起因したシフトピークの半値幅が約 $22 \sim 25 \text{ cm}^{-1}$ である缶用ラミネート金属板である。なお、この缶用ラミネート金属板は、該熱処理が、焼付け塗装および焼付け印刷からなる群より選ばれる少なくとも1つの処理であることが好ましい。

また、これらの缶用ラミネート金属板は、該ポリエステル樹脂が、エチレンテレフタレート成分を約50モル%以上含有する共重合ポリエステルであるのが好ましい。なお、この共重合ポリエステルが、テレフタル酸、イソフタル酸およびエチレングリコールから得られる共重合ポリエステルであるのがより好ましい。

さらに、本発明は、熱処理後のポリエチレンテレフタレートを主体とするポリエステル系樹脂をラミネートした缶用ラミネート金属板において、前記缶用ラミネート金属板のフィルム表層の、直線偏光のレーザー光を用いたレーザーラマン分光法における 1730 cm^{-1} 近傍のC=O伸縮振動に起因したラマンシフトピ

ークの半値幅が 22 cm^{-1} 以上 25 cm^{-1} 以下であることを特徴とする熱処理後の加工性に優れた缶用ラミネート金属板である。

図面の簡単な説明

図 1 は、密度の異なるポリエチレンテレフタレートのラマンスペクトルにおいて、 $C=0$ 伸縮振動ピークのシフト位置とスペクトル強度との関係を示す。

図 2 は、ポリエチレンテレフタレートの密度とそのラマンスペクトルにおける $C=0$ 伸縮振動ピークの半値幅との関係を示す。

図 3 は、熱処理後にフィルムにクラックが発生したラミネート金属板について、樹脂層断面のラマンスペクトル測定位置と $C=0$ 伸縮振動ピークの半値幅を調査した結果である。

図 4 は、熱処理後にフィルムにクラックが発生しなかったラミネート金属板について、樹脂層断面のラマンスペクトル測定位置と $C=0$ 伸縮振動のピークの半値幅を調査した結果である。

図 5 は、熱融着型のラミネート装置の一実施態様を示す。

図 6 は、フィルム表層におけるラマンスペクトルの $C=0$ 伸縮振動ピークの半値幅と漏れ電流値との関係を示す。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明者らは、焼付け塗装や焼付け印刷などの熱処理を行った後であっても、製缶や製蓋加工工程でフィルムにクラックが生じないラミネート金属板用のフィルムについて鋭意検討した。その結果、ポリエチレンテレフタレート（以下、PETとも称す）を主体とするポリエステル樹脂フィルムをラミネートした金属板において、該熱処理後に該フィルム層内に形成される無配向結晶（球晶）の結晶化度を高度に制御することが有効であることが判った。

なお、本発明でいう熱処理とは、製缶や製蓋加工の前に通常約150～220℃程度の温度で数分から数十分間加熱することである。このような熱処理としては、焼付け塗装や焼付け印刷を例示できる。また、本発明で言う無配向結晶とは、特定方位へ配向していない高分子結晶を指し、一般には球晶と呼ばれている。二軸延伸による平面配向性を有するような配向結晶と区別するために無配向結晶と呼ぶ。

そこで、発明者らは、無配向結晶（球晶）の結晶化度の指標としてレーザーラマン分光法により得られたシフトピークの半値幅を用い、前記半値幅を特定範囲に制御することで、熱処理後の加工性に優れたラミネート鋼板が得られることを見出した。

一般的に、結晶性ポリエステルの生成程度を示す体積分率結晶化度（以下、結晶化度と称す）と金属板にラミネートする樹脂の密度の間には下記式（1）の関係のあることが知られている（高分子の固体構造 II（共立出版、1974）305）。

$$\text{体積分率結晶化度 (\%)} = (\rho - \rho_a) / (\rho_c - \rho_a) \times 100 \cdots (1)$$

但し、 ρ は密度の実測値、 ρ_c および ρ_a は、それぞれ完全結晶および完全非晶の密度である。

そこで、上記知見と樹脂の密度と結晶化度の関係を踏まえてさらに検討した。得られた結果を図1に示す。これは、レーザー光源として直線偏光のAr⁺レーザー（波長514.5nm）を用い、密度の異なるPET樹脂に対しラマンスペクトルを測定した結果を示したものである。半値幅は、分光器の波数分解能にある程度依存するので、正確を期するため、分光器の波数分解能を10.4cm⁻¹に設定した。図1から、PET樹脂の密度が変化すると、ラマンスペクトルにおける1730cm⁻¹近傍のC=O伸縮振動に起因したシフトピーク（以下、ピークとも称す）の半値幅が大きく変化することがわかる。

C=O伸縮振動に起因したシフトピークは、1730±20cm⁻¹、すなわち1710～1750cm⁻¹に出現し、当業者であればこれを容易に同定することが出来る。PET

のC=O伸縮振動に起因したシフトピークは 1730 cm^{-1} に出現するが、波数分解能が 10.4 cm^{-1} であるから、 $1730\pm 10.4\text{ cm}^{-1}$ に観測される。通常、 1730 cm^{-1} 近傍にシフトピークの重心が現れる。

そこで、密度が既知のPET樹脂について、ラマンスペクトルを測定し、密度とピークの半値幅の関係を調査した。結果を図2に示す。図2より密度とピークの半値幅の間には直線性の相関関係があることが分かる。

以上の結果より、ピークの半値幅と鋼板にラミネートする樹脂の結晶化度の相関関係を知ることが出来る。よって、密度が既知のPET樹脂を用いて得られた半値幅の検量線を作成にすれば、無配向結晶の結晶化度の指標として使用することができる。このようにして、ピークの半値幅が適切な範囲になるように、熱処理によるフィルム内の無配向結晶形成を制御すれば、フィルムの熱処理後の加工性劣化を防止できる可能性が出てきた。

そこで、次に、クラックの発生と無配向結晶の結晶化度の指標として用いた半値幅（すなわち結晶化度）との関係について調査した。 180°C で15分間熱処理を行った後、デュポン衝撃加工によりクラックが発生したラミネート金属板と、クラックが発生しなかったラミネート金属板を準備した。また、熱処理を行わずラミネートしたままの金属板も準備した。それぞれの金属板について、断面研磨を行い、樹脂層断面にレーザー光を垂直入射し、ラマン散乱光を測定した。レーザー光には直線偏光のAr⁺レーザー（波長 514.5 nm ）を用い、その偏光方向がフィルム断面の厚み方向に平行となる条件で入射した。レーザー光をレンズ（ $\times 100$ ）により試料表面上で約 $1\text{ }\mu\text{m}$ に集光して測定した。ここで、本発明において、直線偏光の偏光方向がフィルム断面の厚み方向に平行となる条件で測定したのは、この条件が、配向性の乏しい無配向結晶の評価に最も適しているからである。偏光方向をフィルム断面の厚み方向に垂直（すなわちフィルム面に平行）にしたときはフィルム製膜時の延伸で面配向した結晶の結晶化度が、一方、偏光方向がフィルム断面の厚み方向に平行にしたときは無配向結晶の結晶化度が評価可能となるためである。樹脂層断面を厚み方向に、 $1\text{ }\mu\text{m}$ ピッチで入射位置

を動かしながら、逐次ラマンスペクトルを測定し、得られたデータから 1730 cm^{-1} 近傍の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動に起因したシフトピークの半値幅を求め、金属板と樹脂との界面から樹脂表面までの樹脂厚みに対してプロットした。結果を図3と図4に示す。図3はフィルムにクラックが発生したラミネート金属板の調査結果であり、図4はクラックが発生しなかったラミネート金属板の調査結果である。

図3および図4より、熱処理を行わずラミネートしたままの金属板の半値幅は厚み方向において 25 cm^{-1} 付近ではほぼ一定の値を示している。しかし、熱処理後の樹脂表面近傍の半値幅（表面から $1\text{ }\mu\text{m}$ ずつ深さ $3\text{ }\mu\text{m}$ までの3測定値の平均値として算出）は、図3においては 21.2 cm^{-1} 、図4においては 22.9 cm^{-1} である。クラックが発生したラミネート金属板は熱処理後の樹脂表面における無配向結晶の結晶化度が高く、クラックが発生しなかったラミネート金属板は熱処理後の樹脂表面における無配向結晶の結晶化度が低いことがわかる。

従って、熱処理で起きる無配向結晶の結晶化度の増加が、熱処理後に行う加工工程でのクラック発生の原因となっている。また、熱処理後の無配向結晶の結晶化度はフィルム表面における半値幅に依存していることがわかる。

次に、熱処理条件を変更し、上記と同じ条件で測定したフィルム表面の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動に起因したピークの半値幅（表面から数えて3点の平均値として算出）と、デュポン衝撃加工によるフィルムのクラック発生との関係を調べた。その結果、熱処理後のフィルム表層の半値幅が 22 cm^{-1} 以上であればクラックの発生を抑制でき、 22 cm^{-1} 未満になるとクラックが発生することが判明した。すなわち、温度条件、熱処理時間等の熱処理条件にも拘わらず、熱処理後のフィルム表層の半値幅が、 22 cm^{-1} 以上であれば、熱処理後の加工性に優れた缶用ラミネート金属板が得られることになる。

また、本発明において、ピークの半値幅の上限値は 25 cm^{-1} 以下とする。完全非晶状態でのPET樹脂の半値幅が約 25 cm^{-1} であることから、半値幅 25 cm^{-1} が実質的に結晶を含まない状態であると考えられるからである。したがって、フィルム表面のピークの半値幅の範囲は、半値幅 25 cm^{-1} の無配向結晶が

存在しない状態から、半値幅 22 cm^{-1} で規定される無配向結晶の結晶化度の状態までとする。

本発明のPETを約50モル%以上含有するポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレートを主体として含む樹脂を広く使用できる。例えば、ポリエチレンテレフタレート（単独重合体）、イソフタル酸の濃度を変化させたポリエチレンテレフタレート／イソフタレート共重合体、また、テレフタル酸および／またはイソフタル酸と、プロピレングリコール、1、4-ブタンジオール、1、6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール等のジオール類との共重合体などを挙げることができる。また、それらの樹脂を単独で用いることも混合して用いることもできる。単層として用いることも可能だが、2層以上の異なる成分からなる複層樹脂であっても良い。共重合樹脂、混合樹脂および／または複層樹脂を用いる場合も、PETの含有率は約50モル%以上である。本発明で、好ましいPETの含有率は約80～約100モル%、さらに好ましくは約85～約90モル%である。

また、本発明で使用する金属板としては、各種表面処理鋼板、アルミニウムや銅及びそれら合金等の軽金属板が挙げられる。表面処理鋼板としては、冷延鋼板を焼鈍後二次冷間圧延し、亜鉛系めっき、錫めっき、ニッケルめっき、クロムめっき、錫とクロムの二層めっき、電解クロム酸処理、クロム酸処理、りん酸処理等の表面処理の一種または二種以上行ったものを用いることができる。軽金属板としては、純アルミニウム板、アルミニウム合金板、銅合金等を広く使用できる。

本発明では、該ポリエステル樹脂は、金属板の少なくとも片面にラミネートすればよい。現在の工業状況では、両面にラミネートされることが多い。ラミネートするポリエステル樹脂の厚み（総厚み）は、特に制限されないが、 $5\sim 50\mu\text{m}$ の範囲内が望ましい。厚みが $5\mu\text{m}$ 以上であれば、ラミネート化の作業性が向上するとともに、十分な加工耐食性も得られる。一方、 $50\mu\text{m}$ 以下であれば、製缶分野で広く使用されているエポキシ系塗料と比較しても経済的である。

また、美観性を向上させるために顔料、染料などの着色剤、滑り性を付与させるために無機滑剤および帯電防止剤などを樹脂フィルム内に添加配合させてもよい。このような金属板表面に樹脂フィルムを熱圧着被覆する方法については、特に制限されるものではない。一般的には、図5に示す熱融着型のラミネート装置を用い、加熱装置1において加熱された金属帯2を一对のラミネートロール4で挟み、所定のラミロール押し付け力を付与して、金属帯2の片面あるいは両面に樹脂フィルム3を連続的にラミネートする。その際、フィルムと金属板の間に接着剤の層を設け、接着剤を介してラミネートすることも可能である。

樹脂フィルム圧着後は、急冷することが望ましい。急冷を行うと、フィルム内に無配向結晶が形成され難くなるので、加工性には有利である。ラミネート工程で無配向結晶の形成を防ぐには、5秒以内にフィルムのガラス転移点以下にすることが好ましい。

実施例

以下に本発明の実施例を比較例とともに示す。表1に示す各種の金属板に対し、同じく表1に示す各種のポリエステル樹脂を、図5に示すラミネート装置にて、ラミネート条件（金属帯加熱温度、ラミネートロール温度、ポリエステル樹脂フィルム熱圧着後の冷却条件、他）を調整することにより製造した。次いで、表1に示す熱処理条件で熱処理を行い、サンプルとした。

得られた熱処理後のサンプルの断面をバフ研磨し、直線偏光のレーザー光を用いたレーザーラマン分光法により、その偏光方向がフィルム面に垂直の条件で樹脂層のラマンスペクトルを測定し、ラマンシフトが 1730 cm^{-1} 近傍のC=O伸縮振動に起因したピークの半値幅を調査した。

ラマンスペクトルの測定には、市販の日本分光（株）製NRS-2000レーザーラマン分光装置を用いた。測定条件を以下に記す。

入射光にはAr⁺レーザー（波長514.5nm）を用い、レーザー光をレンズ（×100）により試料表面上で約1μmに集光して測定を行なった。レーザー

強度は試料表面上で2 mWとした。スリットは、スリット1を200 μm 、スリット3および5を400 μm に設定し、波数分解能を10.4 cm^{-1} に設定した。測定時間は1測定点当たり5秒 \times 2とし、アパーチャーは200 μm とした。測定は厚み方向に対し、1 μm ピッチで行い、フィルム表層から3点の平均値を求め、フィルム表層の半値幅とした。レーザー発振器を出たレーザー光は純度の高い直線偏光であるため、今回の測定では偏光子は用いなかった。

また、熱処理後の加工性評価は下記のように行った。100 mm \times 100 mmのサイズに切断し、あらかじめ所定温度に設定しておいた熱風循環炉に装入し、一定時間経過後に取り出した。実施例、比較例の具体的な炉の設定温度と処理時間は表1中に示したとおりである。このような熱処理を行ったサンプルに対し、対象とするラミネート面を下向きにしてデュポン衝撃試験（ポンチ先端径：1/4インチ、おもり荷重：1.0 kg、おもり落下高さ：300 mm）を行い、その結果生じた凸加工部分のみを、0.5%食塩水に浸し、食塩水中の電極とラミネート金属板に6.2 Vの電圧を印加させ、10秒後の漏れ電流値を読み取った。漏れ電流値が0.1 mA未満のものを良好とした。得られた結果を表1及び図6に示す。

表1

	フィルム		金属板		金属板 加熱温度(°C)	ラミネート ロール温度(°C)	冷却までの 時間(秒)	熱処理条件	熱処理後フィルム表面半 値幅(cm-1)	加工部からの 漏れ電流値 (mA)
	材料*1	厚み(μm)	材料	厚み(μm)						
実施例1	A	20	TFS*2	0.3	220	80	0.7	180°C×5分	23.6	0.01未満
実施例2	"	"	"	"	"	"	"	180°C×15分	23.2	0.01未満
実施例3	"	"	"	"	"	"	"	180°C×30分	22.9	0.01未満
実施例4	"	"	"	"	210	"	"	180°C×15分	24.2	0.01未満
実施例5	"	"	"	"	215	"	"	180°C×15分	23.8	0.01未満
実施例6	"	"	"	"	222	"	"	"	22.8	0.03
実施例7	"	"	"	"	223	"	"	"	22.1	0.08
実施例8	"	"	"	"	220	"	"	150°C×15分	23.5	0.01未満
実施例9	"	"	"	"	220	"	"	220°C×15分	22.9	0.02
実施例10	"	"	"	"	215	"	"	130°C×15分後 180°C×15分	23.4	0.03
実施例11	"	12	"	0.2	223	110	1.2	180°C×15分	22.9	0.06
実施例12	"	50	"	"	223	"	"	180°C×15分	24.1	0.01未満
実施例13	"	5	"	0.15	210	"	"	180°C×15分	23.5	0.05
実施例14	"	20	薄めっきブリキ	0.3	220	80	0.7	180°C×15分	23.2	0.01未満
実施例15	"	20	アルミ合金	"	220	80	0.7	180°C×15分	23.4	0.01未満
実施例16	B	20	TFS	"	220	80	3.6	180°C×15分	23.1	0.01未満
実施例17	C	20	"	0.25	250	100	0.7	130°C×15分	22.5	0.02
実施例18	"	"	"	"	245	100	0.7	130°C×15分	23.2	0.01
実施例19	"	"	"	"	252	100	0.7	130°C×15分	22.3	0.03
比較例1	A	20	"	0.3	225	80	0.7	180°C×2分	21.6	4.6
比較例2	"	"	"	"	"	"	"	180°C×5分	21.4	15
比較例3	"	"	"	"	"	"	"	180°C×10分	21.0	20
比較例4	"	"	"	"	"	"	"	180°C×15分	20.8	32
比較例5	"	"	"	"	"	"	"	180°C×30分	20.5	38
比較例6	"	"	"	"	222	"	"	180°C×30分	21.8	0.2
比較例7	C	20	"	0.25	255	100	0.7	130°C×15分	21.7	2.2
比較例8	"	"	"	"	260	100	0.7	130°C×15分	20.5	18
比較例9	"	"	"	"	252	100	0.7	180°C×5分	21.9	0.9
比較例10	"	"	"	"	252	100	0.7	130°C×15分後 180°C×15分	21.4	3.2

*1 フィルムA:イソフタル酸共重合PET (イソフタル共重合比12モル%)

フィルムB:イソフタル酸共重合PET (イソフタル共重合比8モル%)

フィルムC:ホモPET

*2 TFS:テインフリースチール

表1及び図6より、フィルム表面の半値幅の値が 2.2 cm^{-1} を境界に、加工部からの漏れ電流の挙動が大きく変化することがわかる。比較例に当たるフィルム表面の半値幅の値が 2.2 cm^{-1} 未満では、急激に加工部からの漏れ電流値が大きくなり、加工性が低下している。逆に、本発明例に当たるフィルム表面の半値幅の値が 2.2 cm^{-1} 以上では漏れ電流値が小さく、加工性が良好であることがわかる。

産業上の利用可能性

以上、本発明によれば、熱処理後の加工性に優れた缶用ラミネート金属板を得ることができる。また、本発明のポリエチレンテレフタレートを主体とするポリエステル系樹脂をラミネートした金属板は、熱処理後の加工性に優れているため、塗装や印刷の焼付けなどの熱処理を行った後に、加工を施して成形する金属缶及び缶蓋用材料として好適である。

請求の範囲

1. ポリエチレンテレフタレートを約50モル%以上含有するポリエステル樹脂のフィルムを金属板の少なくとも片面上に有する缶用ラミネート金属板であって、該缶用ラミネート金属板を熱処理した後の該フィルムの直線偏光レーザーによるラマンスペクトルにおいて $1730 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動に起因したシフトピークの半値幅が約22～約25 cm^{-1} である缶用ラミネート金属板。

2. 該熱処理が、焼付け塗装および焼付け印刷からなる群より選ばれる少なくとも1つの処理である請求項1に記載の缶用ラミネート金属板。

3. 該ポリエステル樹脂が、エチレンテレフタレート成分を約50モル%以上含有する共重合ポリエステルである請求項1に記載の缶用ラミネート金属板。

4. 該共重合ポリエステルが、テレフタル酸、イソフタル酸およびエチレングリコールから得られる共重合ポリエステルである請求項3に記載の缶用ラミネート金属板。

5. 熱処理後のポリエチレンテレフタレートを主体とするポリエステル系樹脂をラミネートした缶用ラミネート金属板において、前記缶用ラミネート金属板のフィルム表層の、直線偏光のレーザー光を用いたレーザーラマン分光法における 1730 cm^{-1} 近傍の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動に起因したラマンシフトピークの半値幅が22 cm^{-1} 以上25 cm^{-1} 以下であることを特徴とする熱処理後の加工性に優れた缶用ラミネート金属板。

図 1

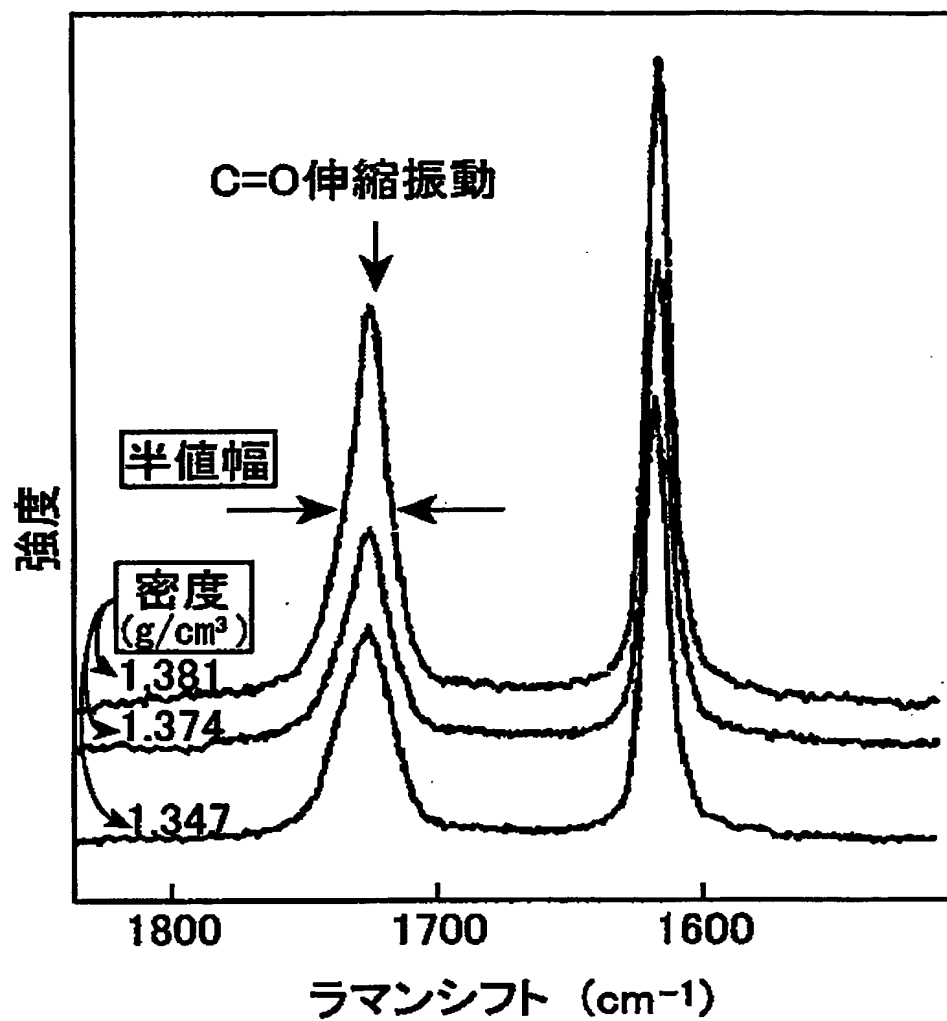


図 2

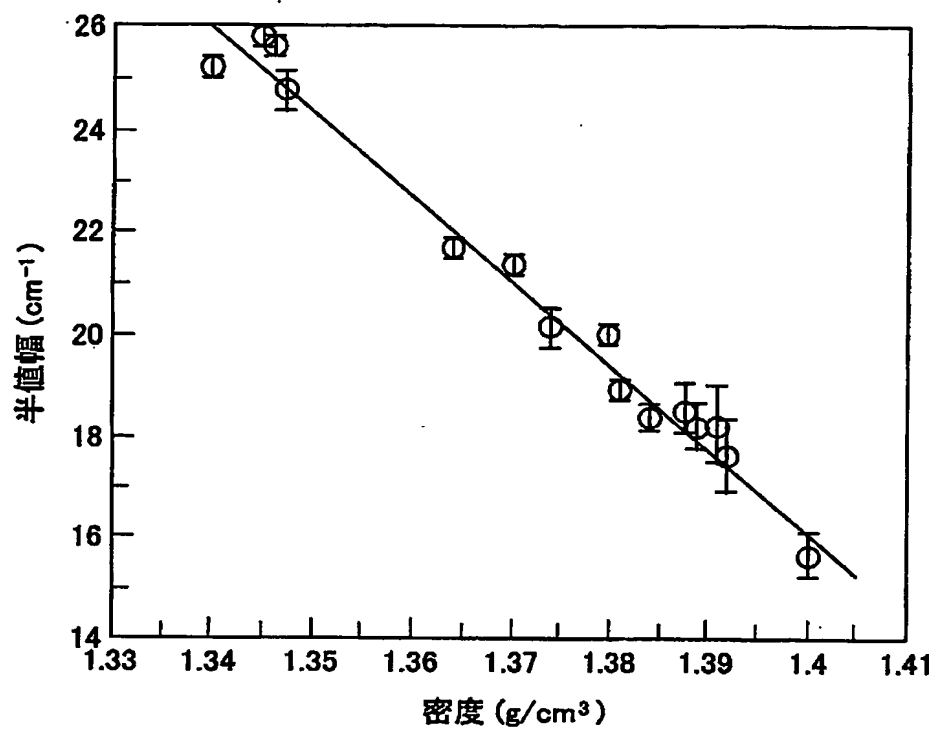


図 3

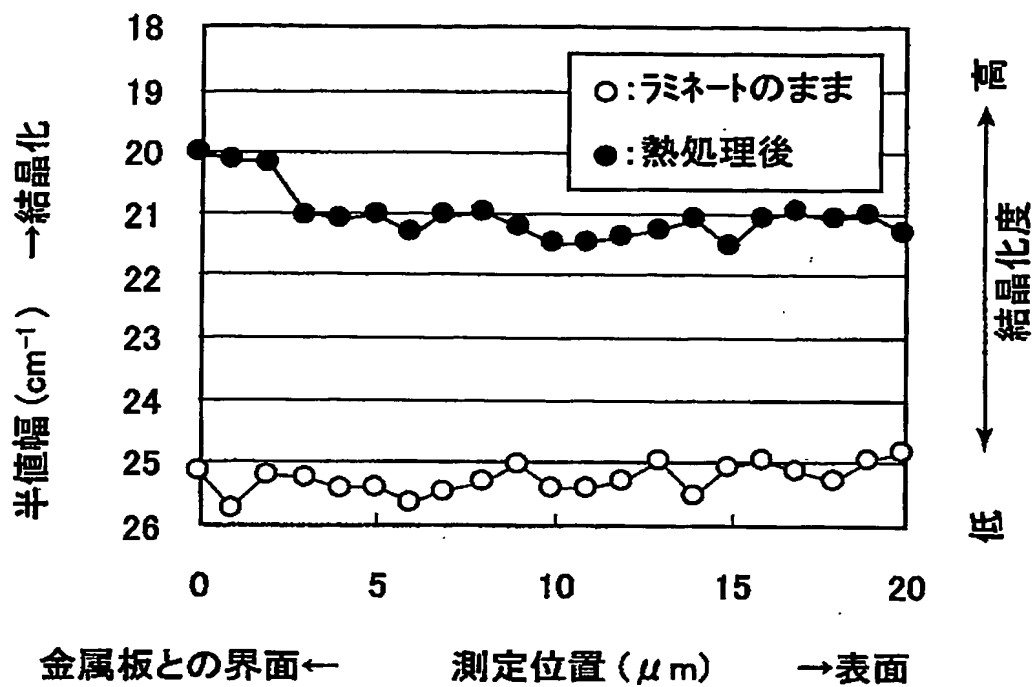


図 4

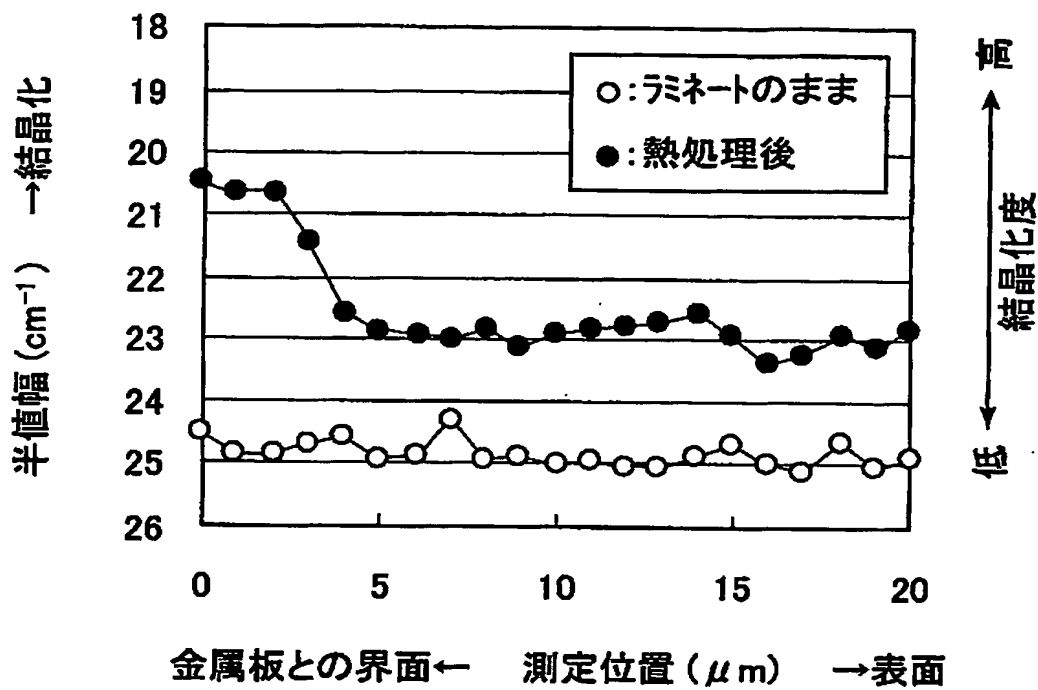


図 5

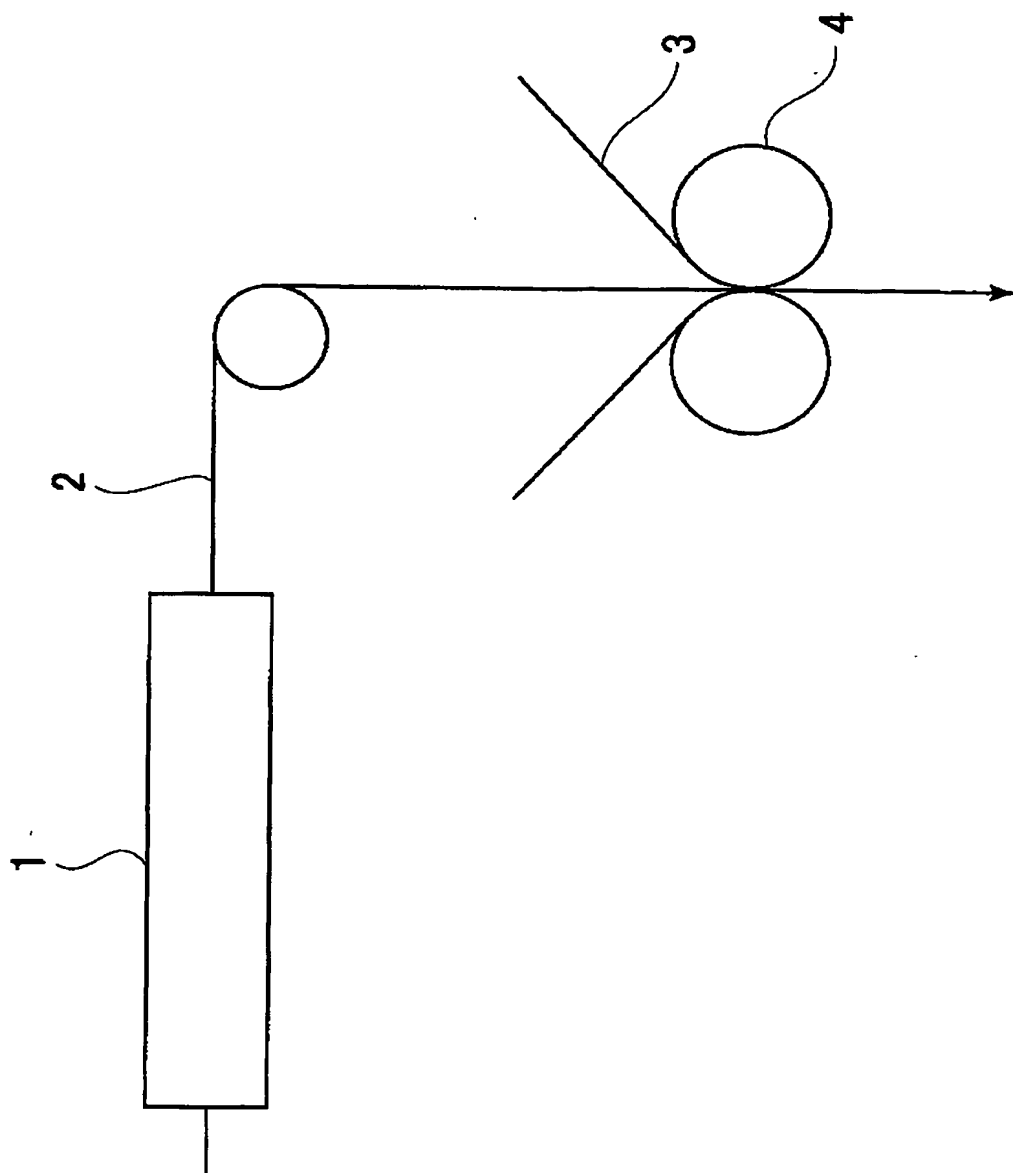
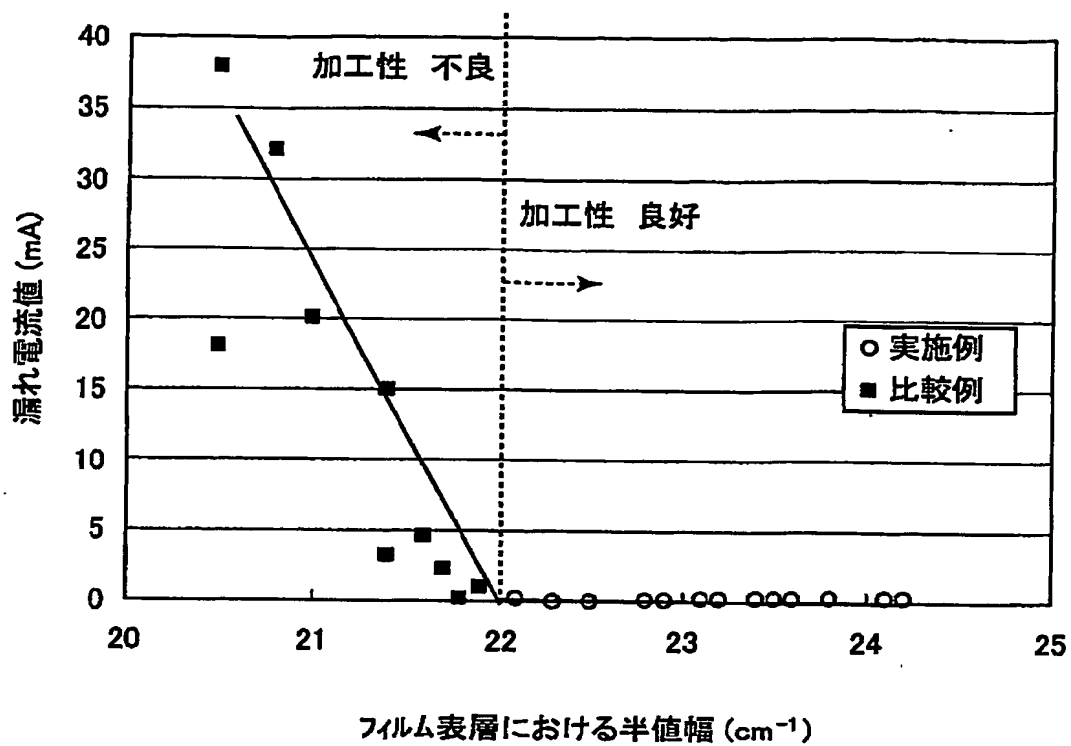


図 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007306

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B32B15/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B32B15/08Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-21496 A (NKK Corp.), 26 January, 2001 (26.01.01), Claims; Par. Nos. [0002], [0021]; Fig. 2 (Family: none)	1, 5 2-4
Y	JP 2-57339 A (Toyobo Co., Ltd.), 27 February, 1990 (27.02.90), Claims; examples (Family: none)	3, 4
Y	JP 11-157007 A (Toyobo Co., Ltd.), 15 June, 1999 (15.06.99), Claims; Par. No. [0005] (Family: none)	2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or prior date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 August, 2004 (17.08.04)Date of mailing of the international search report
31 August, 2004 (31.08.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007306

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-254065 A (Toray Industries, Inc.), 05 October, 1993 (05.10.93), Claims; examples (Family: none)	1-5
A	JP 9-504750 A (Imperial Chemical Industries PLC), 13 May, 1997 (13.05.97), Claims; examples & WO 1995/08442 A1 & EP 720533 A1	1-5
A	JP 2002-225186 A (Toyo Kohan Co., Ltd.), 14 August, 2002 (14.08.02), Claims; examples (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B32B15/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B32B15/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2001-21496 A(日本鋼管株式会社)2001. 01. 26 特許請求の範囲、段落【0002】、【0021】、図2 (ファミリーなし)	1, 5 2-4
Y	JP 2-57339 A(東洋紡績株式会社)1990. 02. 27 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	3, 4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 08. 2004

国際調査報告の発送日

31. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 健史

4S

8933

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-157007 A(東洋紡績株式会社)1999. 06. 15 特許請求の範囲、段落【0005】 (ファミリーなし)	2
A	JP 5-254065 A(東レ株式会社)1993. 10. 05 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 9-504750 A(インペリアル ケミカル インダストリーズ パブ リック リミテッド カンパニー)1997. 05. 13 特許請求の範囲、実施例 & WO 1995/08442 A1 & EP 720533 A1	1-5
A	JP 2002-225186 A(東洋鋼板株式会社)2002. 08. 14 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-5